

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 1986-343184 [52] WPIX
 DNC C1986-148982
 TI Water-insoluble, water-absorbing resin composite - obtd. by adding water
 to mixt. of water-insoluble hydrophilic polymer particles, useful for
 bandages dehydrating agents etc..
 DC All A96 A97 C03 D22 F07 P32 P34
 PA (SANN) SANYO CHEM IND LTD
 CYC 1
 PI JP 61257235 A 19861114 (198652)* 6p <--
 JP 04046617 B 19920730 (199235) 5p
 ADT JP 61257235 A JP 1985-98782 19850508; JP 04046617 B JP 1985-98782 19850508
 FDT JP 04046617 B Based on JP 61257235
 PRAI JP 1985-98782 19850508
 AN 1986-343184 [52] WPIX
 AB JP 61257235 A UPAB: 19930922
 The composites are formed by adding water to a mixt. of water-insoluble
 hydrophilic polymer particles made from hydrophilic and/or water-soluble
 monomers (pref. hydrolysed starch-acrylonitrile graft copolymer) and the
 salts and/or hydroxides of polyvalent metals (e.g., Al hydroxide). The
 prodn. comprises adding 0.1-50 wt.% of water to the mixt..
 USE/ADVANTAGE - Pref. the water absorbing, retention agents contg.
 the composites are used as nappies, sanitary napkins, bandages, or for
 agriculture and forestry, gardening, construction, industrial dehydrating
 agents, heavy metal adsorbents, sludge solidification agents, etc.. The
 composites have extremely higher water absorption rate, e.g. 30-63 ml/g as
 opposed to 10-11 ml/g for conventional water absorbents. In addn., the
 composite are quite stable under highly humid atmos., forming no blocks.
 0/0

公開特許公報(A)

昭61-257235

Int. Cl.⁴B 01 J 20/26
C 09 K 3/00

機別記号

庁内整理番号

7108-4G
N-6683-4H

公開 昭和61年(1986)11月14日

審査請求 未請求 発明の頁 3 (全5頁)

④発明の名称 吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

⑤特 願 昭60-98782

⑥出 願 昭60(1985)5月8日

⑦発 明 者 増 田 房 廣 京都市京山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑦発 明 者 三 木 良 一 京都市京山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑦発 明 者 館 智 京都市京山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑦出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市京山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

2. 特許請求の範囲

1. 親水性および／または水溶性単合体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に水を付与させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。

2. 多価金属の塩および／または水酸化物の量が該重合体成分に対して0.01~10重量部である特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂組成物。

3. 水が、該重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶性多価金属の塩を含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記載の吸水性樹脂組成物。

4. 水不溶性、親水性重合体がデンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸グラフト重合体およびその

塩、ジビニル化合物で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、ビニルエスチレン-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシド、架橋されたデンプン-アクリルアミドグラフト共重合体ならびに架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩からなる群より選ばれる重合体である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の吸水性樹脂組成物。

5. 水不溶性、親水性重合体が(親水性および／または水溶性単合体)および／または(加水分解により親水性および／または水溶性単合体となる単合体)(A)と多価金属(Ⅱ)との重合体；(A)と架橋剤(Ⅲ)との重合体；または(A)と(Ⅱ)と(Ⅲ)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の吸水性樹脂組成物。

6. 親水性および／または水溶性単合体からの水不溶性、親水性架橋重合体粒子と多価金属の塩お

よび／または水酸化物との混合物に対して0.1ないし50重量部の水を付与させることを特徴とする改良された水不溶性吸水性樹脂組成物の製造法。

7. 重合体粒子が80mg/g以上の吸水力を有する高吸水性樹脂の粒子である特許請求の範囲第8項記載の製造法。

8. 多価金属の塩および／または水酸化物の塩が該重合体成分に対して0.01～10重量部である特許請求の範囲第8項または第7項記載の製造法。

9. 水が、該重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含んでいる特許請求の範囲第8項、第7項または第8項記載の製造法。

10. 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、吸水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物を含有してなる吸水、保水剤。

11. 吸水、保水剤が吸収性物品用吸水、保水剤である特許請求の範囲第10項記載の吸水、保水剤。

い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかった。すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題（以下ママコという）があつた。

この欠点を改良するため、これらの吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかった。

本発明者は特願昭58-140871号において親水性架橋重合体を分散媒に分散させた後、さらに架橋剤を該親水性架橋重合体の表面に架橋させることを提案した。この方法は吸水材料が水と接触した場合、接触部分だけでゲル化することなく、水の均一な浸透を促進するため、吸水速度を高め

12. 吸収性物品が使用されるおむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁用パッド、各種紙および繊維製品用吸水性向上剤または吸汗性付与剤である特許請求の範囲第11項記載の吸水、保水剤。

13. 吸水、保水剤が農林、園芸用保水剤、工芸用吸水材、土木および土工用脱水剤、畜産用吸着剤、汚泥凝固剤または凝剤、香料のコントロール・リリース化剤である特許請求の範囲第10項記載の吸水、保水剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤に関する。

〔従来の技術〕

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエーレンオキシド、架橋ポリアル、デンプンポリアルクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、自己架橋型ポリアルクリル酸金属塩など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高

るために有効であるが、この方法によつても吸水速度の改良は、まだ十分満足できるものではなく、かつ非経済的な方法であつた。

一方、特願昭58-181888号においては水不溶性吸水樹脂と無機粒子とを混合することを提案しているが、この方法は吸水速度の向上に若干の効果はあるもののとても満足できるものではなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者は吸水材料の吸水速度向上のためには従来の技術によつても十分解決され得ない問題点すなわちママコの閉鎖を目的として鋭意研究を重ねた結果、重合体粒子に少量の多価金属の塩および／または水酸化物を混合しさらに少量の水を添加することにより、被吸収液が重合体粒子間の付着なしに各重合体粒子間を容易に通過出来ることを発見した。更に添加する水が多価金属塩の水溶液である場合はその効果が一段と促れることを発見し本発明に到つた。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に水を付与させてなる改質された水不溶性吸水性樹脂組成物（第一発明）親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に対して0.08ないし60重量部の水を粒子表面に付与することとを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物の製造法（第二発明）および親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に対して水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物を含有してなる吸水、保水剤（第三発明）である。

本発明において重合体粒子と混合される多価金属の塩または水酸化物は、多価金属としてMg, Ca, Ba, Zn, Feなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属など；これら金属のハロゲン化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭酸塩などの無機物の正塩およ

または水酸化物の量は通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満では効果が認められず、また10重量部より大きくしても特にその効果の向上は認められなく吸水能力の低下が起るため好ましくない。

重合体粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合は乾式混合により行うが、乾式混合の設置としては、均一に混合し得るものであればとくに限定されず、通常V型混合機、ナウターマヤヤー、ボールミルなどが採用できる。

本発明において使用される水としては水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、純水などがあげられる。好ましくは水道水である。

さらに水が重合体成分と反応して三次元網状を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含有している方がより優れた吸水速度が得られる。架橋剤として使用することの多価金属の塩は、多価金属としてはMg, Ca, Ba, Zn, Feなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属；塩としてはハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩などの無機物の正塩および複塩また

び複塩または修酸塩、脂酸塩などの低級有機酸塩など、および水酸化物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、修酸マグネシウム、修酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどがあげられる。これら化合物は単独であるいは併用して用いても良い。これらのうち好ましいものは水に溶解性の化合物であり、特に好ましいものはリン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、修酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムである。

重合体粒子と混合される多価金属の塩および／

は脂酸塩、乳酸塩などのうちに水に可溶な化合物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム、乳酸カルシウムなどがあげられる。これらのうち好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩であり特に好ましい塩としては硫酸塩、炭酸塩である。

本発明で使用される親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体としては（親水性および／または水溶性単量体）および／または（加水分解により親水性および／または水溶性となる単量体）(A)と多価金属との重合体たとえばデンブナーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロースアクリル酸グラフト共重合体およびその塩など；(A)と架橋剤(B)との

重合体たとえばジビニル化合物、チレンビスアクリルアミドなどで架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポリアル、特開昭52-14688号、特開昭52-27466号記載の架橋されたビニルエステル不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど；(A)と(B)と(C)とを必須成分として混合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体たとえば特公昭58-48198号、特公昭59-46200号および特公昭56-4468号記載の架橋されたデンプン-アクリルアミドグラフト共重合体、架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩などがあげられる。これらの親水性架橋重合体は二種以上併用してもよい。

重合体粒子の粒度は通常5~5000 μ 以下、好ましくは30~500 μ である。

重合体粒子は通常80ml/g以上の吸水力を有するものである。

重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に対する水の量は通常0.05ないし

1と処理を行う方法があげられる。

乾燥処理における温度は室温でよく特に加熱の必要はないが、加熱を行つてもよく時間は1~120分、好ましくは2~80分である。

本発明の改良された親水性樹脂組成物には増量剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤、還元剤などを含有させて用いてもよい。とくに還元剤を本発明の樹脂組成物に含有させた場合は、本発明においても使用される金属塩が第一塩となり、この第一塩が脱臭能力を発現するという特徴が加わる。

例えば還元剤としてはチオ尿素、シアソコリン酸などが挙げられる。

本発明の水不溶性親水性樹脂組成物は吸水、保水剤として使用できる。この吸水、保水剤としては下記があげられる。

(1) 吸水性物品用吸水、保水剤

使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失血パット、各種紙および紙製製品用吸水性向上剤、吸汗性付与剤など、例えば特開昭49-149080

号記載の、好ましくは10%である。水の量が0.05%未満では重合体粒子の表面の改質が不十分であり、50%を超えると加熱処理が必要となるとともに重合体粒子の表面の密度が高くなり過ぎ、かえって吸収速度が低下する。

架橋剤としての水に可溶性多価金属の塩の使用量は、親水性架橋重合体に対して通常0~10%、好ましくは0.1~5%であり、10%より大きいと吸水速度の改良は得るものの吸水能力の低下がいちじるしくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

水または水に可溶性多価金属塩を含む水（以下断わらない限り水で代換させる）を重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に付与する方法としては(1)水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物の混合物に水をスプレーし乾燥処理を行う方法、(2)水蒸気を水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物の混合物に乾燥させることにより、水蒸気を重合体粒子表面で水滴とな

り、特開昭57-82566号等に記述されているもの。

(1) 重合体用保水材

土壌保水性向上剤、農薬・肥料用効力持続剤、水苔代替品、植物移植用保水剤、植物育成用ポット用保水剤など、例えば特公昭58-4468号、特開昭52-82715号、特公昭56-45882号、特開昭58-81818号等に記述されているもの。

(2) 貯蔵用保水材

壁材、天井材等の内装材料用結露防止剤など、例えば特開昭58-85075号に記述されているもの。

(3) その他

土木および土工用脱水剤（メタノール、エタノール、ベンジン、石油エーテル、ガソリン、植物油、豆油などの液状物の脱水剤など）、金属腐蝕剤、行泥凝固剤、各種薬剤、香料等のコントロール・リリース化剤などで、例えば特公昭58-1824号、特開昭58-107480号に記述されているもの。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、

本発明はこれに限定されるものでない。

実施例1～4

水不溶性、親水性重合体粒子（三洋化成工業社製 サンクエット 1M-1000 U；80μ以下の吸着粒子約15%含有）100部と水酸化アルミニウム1部をV型混合機で10分間混合した。この混合物40gを空気の吹き込み口およびその排気口を開き、かつ水のスプレーノズルを開いた状態（例えば、ヤマト科学株式会社製噴霧乾燥装置GA-21）のチャンバー（1.8ℓ）に入れ、風速0.2m³/分で空気を吹き込みながら、混合物に水をそれぞれ0.1g、1g、5g、10g噴霧し、吸水性樹脂組成物〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕を得た。

実施例5～8

実施例1～4において、水の中に硫酸アルミニウム10gを溶解させ、これをそれぞれ噴霧し、吸水性樹脂組成物〔E〕、〔F〕、〔G〕、〔H〕を得た。

実施例9

実施例1～8において得られた吸水性樹脂組成物の0.0g食塩水の吸水量および吸収速度を測定し、

得た。

表 1

	水酸化 アルミニウム量 (g/g)	水分量 (g/g)	吸着剤量 (g/g)	吸水量 (g/g)	吸収速度 (ml/g)
実施例1	1.0	0.1	—	61	80
2	1.0	1.0	—	68	40
3	1.0	3.0	—	70	58
4	1.0	10.0	—	68	58
5	1.0	0.08	0.01	68	42
6	1.0	0.8	0.1	69	56
7	1.0	4.5	0.5	75	60
8	1.0	8.0	1.0	71	68
比較例1	—	—	—	80	10
2	1.0	—	—	60	10
3	—	5.0	—	80	11

〔発明の効果〕

本発明の吸水性樹脂組成物およびこれを含有する吸水、保水剤は水の均一な浸透性を促進し、高く高い吸水速度を有する吸水性樹脂組成物である。

その効果を表1に示し、なお吸水量の測定法は200メッシュのナイロン製不織布を模状にし、これに樹脂組成物1gを封入して、30分間0.8%食塩水に浸漬した後、取り出して15分間水切りを行った後増加量を測定した。また吸収速度については小穴のあいた支持板の上に200メッシュのナイロン製不織布を置く。この上に0.1gの樹脂組成物を置き、下面より液体と接触させ3分間で樹脂組成物が0.8%食塩水を吸収する量を測定し、樹脂組成物1g当りの吸水量に換算した。

比較例1～3

比較例1 サンクエット 1M-1000 U 無処理品。

比較例2 実施例1においてサンクエット 1M-1000 Uに水酸化アルミニウムを混合することによって吸水性樹脂組成物〔J〕を得た。

比較例3 実施例8においてサンクエット 1M-1000 Uに水酸化アルミニウムを混合することなく水のみを噴霧することによって吸水性樹脂組成物〔K〕を

本発明による製品の特徴は、前述の吸水速度の向上のほか、湿度に対する安定性、すなわち本発明の吸水性樹脂組成物を高湿度下に放置しても、樹脂の粒子同士のブロッキング現象を起しにくいという特長、経日安定性、すなわち長期にわたる使用中の保水性、低粘性維持の点でも優れている。更に粉体取扱い時の発塵発生が少ないという特長を有する。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



手 続 補 正

昭和60年 6月11日

特許庁長官 志 賀 孝 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第98782号

2. 発明の名称

吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居所 京都市東山区一橋野本町11番地の1

名称 (228) 三洋化成工業株式会社

代表者 前田 裕



4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正により増加する発明の数

0

60. 8. 13

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

六 五
番 号 (55)

1. 明細書第1頁1行から第4頁の特許請求の範囲を次のように訂正する。

- 「1. 疎水性および/または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に、必須成分として水を付与させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。
2. 多価金属の塩および/または水酸化物の量が該重合体成分に対して0.01~10重量%である特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂組成物。
3. 水か、該重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記載の吸水性樹脂組成物。」

2. 明細書第17頁下より5行と4行との間(表-1のあと)に次の記載を挿入する。

「実施例 10~13

実施例 5~8において、スプレーノズルを備えた装置のチャンバー内の空気および吹込み用空気を80°Cに設定して、硫酸アルミニウム(両分換算)10%水溶液を所定量噴霧し、更に5分間チャンバー内に滞留させて、吸水性樹脂組成物【I】、【J】、【K】、【L】を得た。

得られた吸水性樹脂組成物の吸収量および吸収速度を実施例 9に従って測定した結果は以下の通りである。

(以下次頁)

表 - 2

	硫酸アルミニウム (wt%)	水分量 (wt%)	樹脂量 (wt%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (ml/g)
実施例10	1.0	0.02	0.01	65	43
実施例11	1.0	0.1	0.1	72	58
実施例12	1.0	2.8	0.5	78	82
実施例13	1.0	4.3	1.0	73	84